República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013026930-8 B1

(22) Data do Depósito: 03/05/2012

(45) Data de Concessão: 19/01/2021

(54) Título: ELETRODO PARA A EVOLUÇÃO CATÓDICA DE HIDROGÊNIO EM PROCESSOS ELETROLÍTICOS; MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELETRODO

(51) Int.Cl.: B01J 23/46; C25B 11/04; H01M 4/90; C23C 18/12.

(30) Prioridade Unionista: 03/05/2011 IT MI2011A000735.

(73) Titular(es): INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

(72) Inventor(es): MARIANNA BRICHESE; ANTONIO LORENZO ANTOZZI; ALICE CALDERARA.

(86) Pedido PCT: PCT EP2012058144 de 03/05/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/150307 de 08/11/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/10/2013

(57) Resumo: ELETRODO PARA A EVOLUÇÃO CATÓDICA DE HIDROGÊNIO EM PROCESSOS ELETROLÍTICOS; MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELETRODO. A invenção refere-se a um eletrodo para processos eletrolíticos, particularmente a um cátodo adequado para a evolução do hidrogênio em um processo de eletrólise industrial que compreende um substrato metálico revestido com uma camada catalítica externa que contém óxido de rutênio cristalino que tem uma estrutura do tipo rutilo altamente ordenada com comprimento de ligação Ru-Ru e Ru-O caracterizado pelo fato de que tem um fator de Debye-Waller inferior que um valor crítico. A camada externa catalítica pode conter óxidos de terras raras, como praseodímio. O eletrodo também pode compreender uma camada fina catalítica interna à base de platina, que fornece uma proteção aumentada contra eventos de reversão de corrente acidentais.

ELETRODO PARA A EVOLUÇÃO CATÓDICA DE HIDROGÊNIO EM PROCESSOS ELETROLÍTICOS; MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELETRODO

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um eletrodo para processos eletrolíticos, em particular a um cátodo adequado para evoluir hidrogênio em um processo eletrolítico industrial e a um método para a produção do mesmo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um eletrodo para processos eletrolíticos, em particular a um cátodo adequado para evoluir hidrogênio em um processo eletrolítico industrial. A eletrólise de salmouras alcalinas para a produção simultânea de cloro e álcali e os processos de produção eletroquímica de hipocloritos e cloratos são os exemplos mais típicos de aplicações eletrolíticas industriais com evolução de hidrogênio catódico, mas o eletrodo não se limita a qualquer aplicação particular. Na indústria de processos eletrolíticos, a competitividade é associada a diversos fatores, sendo que o principal dos mesmos é a redução do consumo de energia, diretamente associada à tensão do processo; isso justifica os muitos esforços direcionados a diminuir os vários componentes da última, dentre os quais a sobrevoltagem catódica tem que ser considerada. Sobrevoltagens catódicas que podem ser naturalmente obtidos com eletrodos de materiais quimicamente resistentes (por exemplo, aço carbono) que não têm atividade catalítica são consideradas aceitáveis há muito tempo. Ainda assim, o mercado exige, no caso específico, concentrações de produto cáustico cada vez mais altas, o que tornou o uso de cátodos de aço carbono impraticável devido a problemas de corrosão; ademais, o aumento no custo da energia tornou o uso de catalisadores aconselhável para facilitar a evolução catódica

do hidrogênio. Uma solução possível é usar substratos de níquel, mais quimicamente resistentes que aço carbono, e revestimentos à base de platina. Cátodos de tal tipo são normalmente caracterizados por sobrevoltagens catódicas aceitáveis, apresentando, entretanto, custos muito altos devido ao uso de platina e ciclos de vida operativa limitados, provavelmente devido à adesão pobre do revestimento ao substrato. Uma melhoria parcial na adesão do revestimento catalítico em substratos de níquel pode ser obtida ao adicionar cério à formulação de revestimento catalítico, opcionalmente como camada externa porosa com uma função protetora em direção à camada catalítica à base de platina subjacente; esse tipo de cátodo, entretanto, tende a sofrer sérios danos seguindo as reversões de corrente ocasionais inevitavelmente produzidas em usinas industriais no caso de falhas.

Uma melhoria parcial na tolerância à reversão de corrente é obtenível pela ativação do substrato de cátodo de níquel por meio de um revestimento que consiste em duas fases distintas, uma primeira fase que compreende o catalisador à base de metal nobre e uma segunda fase que tem uma função protetora que compreende paládio, opcionalmente em mistura com prata. Esse tipo de eletrodo apresenta, ainda assim, uma atividade catalítica suficiente apenas no caso de a fase de metal nobre conter grandes quantidades de platina, de preferência com uma adição significativa de ródio; por exemplo, substituir platina por rutênio mais barato na fase catalítica provoca o surgimento de sobrevoltagens catódicas consideravelmente mais altas. Ademais, a produção do revestimento que consiste em duas fases distintas exige um controle de processo extremamente delicado para alcançar resultados suficientemente reproduzíveis.

Portanto, fica evidente a necessidade de uma nova

composição de cátodo para processos eletrolíticos industriais, em particular para processos eletrolíticos com a evolução catódica de hidrogênio, caracterizada, em comparação com a técnica anterior, por uma atividade catalítica igual ou maior, um custo de material bruto em geral mais baixo, uma capacidade de reprodução mais alta na preparação e um ciclo de vida igual ou maior e tolerância a reversões de corrente acidentais nas condições operativas normais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Vários aspectos da invenção são apresentados nas reivindicações acompanhantes.

Sob um aspecto, um eletrodo para processos eletrolíticos compreende um substrato de metal, por exemplo, feito de níquel, cobre ou aço carbono, revestido por uma camada catalítica que compreende 4 a 40 g/m² de óxido de rutênio cristalino que tem uma estrutura do tipo rutilo altamente ordenada, isto é, com um comprimento de ligação Ru-Ru e Ru-O caracterizado por um fator de Debye-Waller inferior a $2*10^3$ $Å^{-2}$. Os inventores observaram que tal alto grau de ordem em cristais de RuO_2 do tipo rutilo é capaz de conferir atividade catalítica surpreendente e características de tolerância à reversão de corrente.

Em uma modalidade, a camada catalítica externa contém, ainda, 1 a 10 g/m² de terras raras, opcionalmente praseodímio, na forma de óxidos. Isso pode ter a vantagem de acentuar ainda mais a tolerância à reversão de corrente para um dado carregamento de rutênio.

Em uma modalidade, o eletrodo compreende, ainda, camada catalítica interna interposta entre o substrato e a camada catalítica externa; a camada catalítica interna tem uma quantia modesta de platina, por exemplo, entre 0,5 e 2 g/m², na forma de metal ou óxido. Isso pode ter a vantagem de melhorar sensivelmente a tolerância do eletrodo à reversão de

corrente, trazendo-a, surpreendentemente, a valores muito próximos daqueles característicos de eletrodos ativados com grandes quantidades de platina pura, que é mais robusta, mas muito mais dispendiosa que rutênio.

Em uma modalidade, o substrato metálico consiste em uma malha de níquel ou folha perfurada.

Sob outro aspecto, um método para a produção de um eletrodo conforme descrito anteriormente, compreende a aplicação de uma solução acética livre de cloreto de rutênio a um substrato metálico, obtido a partir de um nitrato de rutênio, por exemplo, nitrato de nitrosila de Ru(III), um composto comercialmente disponível expresso pela fórmula $Ru(NO)(NO_3)_3$ ou, às vezes, como $Ru(NO)(NO_3)_x$, indicando que o estado de valência médio de rutênio pode desviar levemente de 3. Essa espécie, que, em uma modalidade, está presente na solução a uma concentração de 60 a 200 g/l, tem a vantagem de estar facilmente disponível em uma quantidade suficiente para uma produção industrial de eletrodos. Em uma modalidade, o método compreende a preparação de uma solução de rutênio mediante a dissolução de um nitrato de rutênio em ácido acético glacial sob agitação, com a adição opcional de ácido nítrico, seguida por uma diluição com uma solução aquosa de ácido acético a uma concentração entre 5 e 20% em peso; a aplicação subsequente da solução obtida em um substrato metálico em múltiplos revestimentos, com decomposição térmica a 400 a 600 °C por um tempo não menor que 2 minutos após cada revestimento. A solução pode ser aplicada, por exemplo, a uma malha de níquel ou a uma folha expandida ou perfurada por aspersão eletrostática, escovamento, mergulho ou outras técnicas conhecidas. Após a deposição de cada revestimento de solução, o substrato pode ser submetido a uma fase de secagem, por exemplo, por 5 a 15 minutos a 80 a 100 °C, seguido pela decomposição térmica a 400 a 600 °C por um tempo

não inferior a dois minutos e, normalmente, entre 5 e 20 minutos. As concentrações indicadas abaixo permitem a deposição de cerca de 10 a 15 g/m² de rutênio em 4 a 10 revestimentos.

Em uma modalidade, anteriormente à aplicação ao substrato, a solução de rutênio é misturada à solução de uma terra rara, por exemplo, praseodímio, obtido mediante a dissolução de nitratos terrosos raros em ácido acético glacial sob agitação, com adição opcional de ácido nítrico. Opcionalmente, a concentração da solução de rutênio assim obtida pode ser adequadamente diluída antes da aplicação com uma solução de ácido acético de 5 a 20% em peso.

Em uma modalidade, anteriormente à aplicação e subsequente à decomposição da solução de rutênio, que contém ou não terras raras, o método compreende a aplicação em múltiplos revestimentos e, então, a decomposição térmica a 400 a 600 °C por um tempo não menor que 2 minutos após cada revestimento de uma solução de platina obtida mediante a dissolução de um nitrato ou nitrito de platina (por exemplo, dinitrato de diamino Pt $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$), em ácido acético glacial sob agitação, com adição opcional de ácido nítrico, seguida pela diluição com uma solução aquosa de ácido acético a uma concentração de 5 a 20% em peso.

Os inventores observaram, surpreendentemente, que o grau de ordem cristalina e, portanto, a atividade, ciclo de vida e tolerância à reversão de corrente de eletrodos catalisados por rutênio usados como cátodos para a evolução do hidrogênio é muito mais alto se precursores à base de nitrato substancialmente livre de cloreto em solução acética forem usados em seu preparo, em vez de o precursor comum da técnica anterior que consiste em $RuCl_3$ em solução clorídrica. Sem desejar que a invenção seja limitada por qualquer teoria particular, isso pode ser devido à formação inicial de uma

espécie complexa na qual um átomo de rutênio e coordenado com ligantes acéticos ou carboxílicos na ausência de ligações de coordenação com cloreto. Cloretos possivelmente presentes em uma solução precursora para o preparo de eletrodos têm que ser eliminados durante a etapa de decomposição térmica; é possível que a remoção de um íon tão robusto da treliça de cristal sob formação produza a distorção da mesma, diminuindo seu grau de ordem.

Alguns dos resultados mais significativos obtidos pelos inventores são apresentados nos exemplos a seguir, que não são destinados a limitar o domínio da invenção.

Exemplo 1

Uma quantidade de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondente a 100 g de Ru foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com a adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso de ácido acético (solução de rutênio).

Separadamente, uma quantidade de $Pr(NO_3)_2$ correspondente a 100 g de Pr foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com a adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso de ácido acético (solução de terra rara).

480 ml da solução de rutênio foram misturados a 120 ml da solução de terra rara e deixou-se sob agitação por cinco minutos. A solução assim obtida foi trazida a 1 litro com 10% em peso de ácido acético (precursor).

Uma malha de níquel 200 de tamanho 100 mm x 100 mm x 0,89 mm foi submetida a um processo de jateamento com coríndon, gravação em 20% de HCl a 85 °C por 2 minutos e recozimento térmico a 500 °C por 1 hora. O precursor foi,

então, aplicado por escovagem em 6 revestimentos subsequentes, realizando um tratamento a seco por 10 minutos a 80 a 90 °C e uma decomposição térmica por 10 minutos a 500 °C após cada revestimento até que se obtenha uma deposição de 11,8 g/m² de Ru e 2,95 g/m² de Pr.

A amostra foi submetida a um teste de desempenho, mostrando um potencial catódico inicial de queda ôhmica corrigida de -924 mV/NHE a 3 kA/m² sob evolução de hidrogênio em 33% de NaOH, a uma temperatura de 90 °C, que indica uma excelente atividade catalítica.

A mesma amostra foi subsequentemente submetida à voltametria cíclica em uma faixa de -1 a +0,5 V/NHE a uma taxa de varredura de 10 mV/s; após 25 ciclos, o potencial catódico era de -961 mV/NHE, o que indica uma excelente tolerância à reversão de corrente.

Exemplo 2

Uma quantidade de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondente a 100 g de Ru foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com a adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida a um volume de 1 litro com 10% em peso de ácido acético (precursor).

Uma malha de níquel 200 de tamanho 100 mm x 100 mm x 0,89 mm foi submetida a um processo de jateamento com coríndon, gravação em 20% de HCl a 85 °C por 2 minutos e recozimento térmico a 500 °C por 1 hora. O precursor previamente obtido foi, então, aplicado por escovagem em 7 revestimentos subsequentes, realizando um tratamento a seco por 10 minutos a 80 a 90 °C e uma decomposição térmica por 10 minutos a 500 °C após cada revestimento, até a obtenção de uma deposição de 12 g/m² de Ru.

A amostra foi submetida a um teste de desempenho que mostra um potencial catódico inicial de queda ôhmica

corrigida de -925 mV/NHE a 3 kA/m² sob evolução de hidrogênio em 33% de NaOH, a uma temperatura de 90 °C, que indica uma atividade catalítica excelente.

A mesma amostra foi subsequentemente submetida à voltametria cíclica em uma faixa de -1 a +0,5 V/NHE a uma taxa de varredura de 10 mV/s; após 25 ciclos, o potencial catódico era -979 mV/NHE, que indica uma tolerância à reversão de corrente excelente.

Exemplo 3

Uma quantidade de dinitrato de diamino Pt, $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$, correspondente a 50 g de Pt foi dissolvida em 200 ml de ácido acético glacial. A solução foi agitada por 3 horas, mantendo a temperatura a 50 °C, então trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso de ácido acético (solução de platina).

Uma quantidade de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondente a 100 g de Ru foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com a adição de poucos ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso de ácido acético (solução de rutênio).

Separadamente, uma quantidade de $Pr(NO_3)_2$ correspondente a 100 g de Pr foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com a adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso de ácido acético (solução de terra rara). 480 ml da solução de rutênio foram misturados a 120 ml da solução de terra rara e deixou-se agitar por cinco minutos. A solução assim obtida foi trazida a 1 litro com 10% em peso de ácido acético (precursor).

Uma malha de níquel 200 de tamanho 100 mm x 100 mm x 0,89 mm foi submetida a um processo de jateamento com

coríndon, gravação em 20% de HCl a 85 °C por 2 minutos e recozimento térmico a 500 °C por 1 hora.

A solução de platina foi, então, aplicada por escovagem em apenas um revestimento, obtendo 0,9 g/m² de Pt.

O precursor de rutênio e de praseodímio foram, então, aplicados por escovagem em 5 revestimentos subsequentes, realizando um tratamento a seco por 10 minutos a 80 a 90 °C e uma decomposição térmica por 10 minutos a 500 °C após cada revestimento até que se obtenha uma deposição de 7,8 g/m² de Ru e 1,95 g/m² de Pr.

A amostra foi submetida a um teste de desempenho, mostrando um potencial catódico inicial de queda ôhmica corrigida de -922 mV/NHE a 3 kA/m² sob evolução de hidrogênio em 33% de NaOH, a uma temperatura de 90 °C, que indica uma atividade catalítica excelente.

A mesma amostra foi subsequentemente submetida à voltametria cíclica em uma faixa de -1 a +0,5 V/NHE a uma taxa de varredura de 10 mV/s; após 25 ciclos, o potencial catódico era de -940 mV/NHE, o que indica uma tolerância à reversão de corrente excelente.

Contraexemplo 1

Uma malha de níquel 200 de tamanho 100 mm x 100 mm x 0,89 mm foi submetida a um processo de jateamento com coríndon, gravação em 20% de HCl a 85 °C por 2 minutos e recozimento térmico a 500 °C por 1 hora. A malha foi, então, ativada ao aplicar $RuCl_3$ em solução nítrica por escovagem a uma concentração de 96 g/l, realizando um tratamento a seco por 10 minutos a 80 a 90 °C e uma decomposição térmica por 10 minutos a 500 °C após cada revestimento até a obtenção de uma deposição de 12,2 g/m² de Ru.

A amostra foi submetida a um teste de desempenho, que mostra um potencial catódico inicial de queda ôhmica corrigida de -942 mV/NHE a 3 kA/m² sob evolução de hidrogênio

em 33% de NaOH, a uma temperatura de 90 °C, o que indica uma atividade catalítica considerável.

A mesma amostra foi subsequentemente submetida à voltametria cíclica em uma faixa de -1 a +0,5 V/NHE a uma taxa de varredura de 10 mV/s; após 25 ciclos, o potencial catódico era -1100 mV/NHE, o que indica uma tolerância modesta à reversão de corrente.

Contraexemplo 2

Uma quantidade de $RuCl_3$ correspondente a 100 g de Ru foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso de ácido acético (solução de rutênio).

Separadamente, uma quantidade de $Pr(NO_3)_2$ correspondente a 100 g de Pr foi dissolvida em 300 ml de ácido acético glacial com adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso ácido acético (solução de terra rara).

480 ml da solução de rutênio foram misturados a 120 ml da solução de terra rara e deixou-se sob agitação por cinco minutos. A solução assim obtida foi trazida para um 1 litro com 10% em peso de ácido acético (precursor).

Uma malha de níquel 200 de tamanho 100 mm x 100 mm x 0,89 mm foi submetida a um processo de jateamento com coríndon, gravação em 20% de HCl a 85 °C por 2 minutos e recozimento térmico a 500 °C por 1 hora. O precursor foi, então, aplicado por escovagem em 7 revestimentos subsequentes, realizando um tratamento a seco por 10 minutos a 80 a 90 °C e uma decomposição térmica por 10 minutos a 500 °C após cada revestimento até que se obtivesse uma deposição

de 12,6 g/m² de Ru e 1,49 g/m² de Pr.

A amostra foi submetida a um teste de desempenho, mostrando um potencial catódico inicial de queda ôhmica corrigida de -932 mV/NHE a 3 kA/m² sob evolução de hidrogênio em 33% de NaOH, a uma temperatura de 90 °C, que indica uma boa atividade catalítica.

A mesma amostra foi subsequentemente submetida à voltametria cíclica em uma faixa de -1 a +0,5 V/NHE a uma taxa de varredura de 10 mV/s; após 25 ciclos, o potencial catódico era de -1080 mV/NHE, o que indica uma tolerância modesta à reversão de corrente.

Contraexemplo 3

Uma quantidade de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondente a 100 g de Ru foi dissolvida em 500 ml de 37% em volume de ácido clorídrico com a adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas, mantendo a temperatura a 50 °C. A solução foi, então, trazida para um volume de 500 ml com 10% em peso ácido acético (solução de rutênio).

Separadamente, uma quantidade de $Pr(NO_3)_2$ correspondente a 100 g de Pr foi dissolvida em 500 ml de 37% em volume de ácido clorídrico com adição de alguns ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi agitada por três horas mantendo a temperatura a 50 °C (solução de terra rara).

480 ml da solução de rutênio foram misturados a 120 ml da solução de terra rara e deixou-se sob agitação por cinco minutos. A solução assim obtida foi trazida para 1 litro com 1 N de ácido clorídrico (precursor).

Uma malha de níquel 200 de tamanho de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm foi submetida a um processo de jateamento com coríndon, gravação em 20% de HCl a 85 °C por 2 minutos e recozimento térmico a 500 °C por 1 hora. O precursor foi, então, aplicado por escovagem em 7 revestimentos

subsequentes, realizando um tratamento a seco por 10 minutos a 80-90 °C e uma decomposição térmica por 10 minutos a 500 °C após cada revestimento até a obtenção de uma deposição de 13,5 g/m² de Ru e 1,60 g/m² de Pr.

A amostra foi submetida a um teste de desempenho que mostra um potencial catódico inicial de queda ôhmica corrigida de -930 mV/NHE a 3 kA/m² sob evolução de hidrogênio em 33% de NaOH, a uma temperatura de 90 °C, que indica uma boa atividade catalítica.

A mesma amostra foi subsequentemente submetida à voltametria cíclica em uma faixa de -1 a +0,5 V/NHE a uma taxa de varredura 10 mV/s; após 25 ciclos, o potencial catódico foi -1090 mV/NHE, que indica uma tolerância à reversão de corrente modesta.

Exemplo 4

Os eletrodos obtidos no Exemplo 1 e Contraexemplo 1 foram submetidos a caracterizações espectroscópicas por absorção de raios-X, XANES (Estrutura próxima à borda de absorção de raios-X) e EXAFS (Estrutura fina de absorção de raios-X estendida). O espectro da XANES das duas amostras pareciam qualitativamente similares, mas não idênticos, exibindo diferenças estruturais de curto alcance.

Os espectros de EXAFS correspondentes mostram, na verdade, que embora a mesma estrutura fundamental do tipo de rutilo esteja presente– isto é, uma treliça tetragonal primitiva em que átomos de rutênio são circundados por seis átomos de oxigênio localizados nos vértices de um octaedro e átomos de oxigênio são circundados por 3 átomos de rutênio dispostos de acordo com uma coordenação trigonal plana – algumas diferenças significativas são visíveis.

A interpolação da primeira esfera de coordenação, que fornece informações internas à estrutura octaédrica com o átomo de rutênio no centro mostra como a amostra do Exemplo 1

tem um número de coordenação muito mais próximo ao teórico, enquanto aquele do Contraexemplo 1 apresenta dois átomos de oxigênio adicionais, indicando a existência de uma fase de Ru-OH ou $RuOH_2$ amorfa devido à presença de H_2O dentro da treliça. O fator de Debye-Waller correspondente mostra um grau muito mais alto de ordem para a amostra do Exemplo 1, conforme pode ser inferido a partir da Tabela 1:

Tabela 1

Amostra	r (Å)	n (átomos)	$\sigma*10^{-3}$ (Å-2)
Exemplo 1	1,96	6,24	1,2
Contraexemplo 1	1,97	7,78	4,2
Rutilo (teórico)	1,98	6	

A interpolação da segunda esfera fornece informações acerca das ligações Ru-Ru (a e b, correspondente aos dois lados diferentes da célula tetragonal primitiva) e Ru-O. nesse caso, os dados obtidos mostram como as amostras do exemplo e do contraexemplo têm diferenças secundárias (mutualmente e em relação ao modelo teórico) em relação ao comprimento da ligação Ru-Ru, enquanto a ligação Ru-O é significativamente mais longa para a amostra do contraexemplo (Tabela 2). Isso significa que o grau de distorção dramaticamente evidenciado pelo fator de Debye-Waller é fundamentalmente atribuível aos deslocamentos de átomo de oxigênio.

Tabela 2

Amostra	Ligação	r (Å)	n (átomos)	$\sigma*10^{-3}$ (Å-2)
Exemplo 1	Ru-Ru (a)	3,12	1,34	1
	Ru-Ru (b)	3,54	4,24	
	Ru-O	3,77	8	1,5
Contraexemplo 1	Ru-Ru (a)	3,10	0,94	3,4
	Ru-Ru (b)	3,56	3,32	

	Ru-O	3,87	8	5,2
Rutilo (teórico)	Ru-Ru (a)	3,11	2	
	Ru-Ru (b)	3,55	8	
	Ru-O	3,69	8	

Os dados relatados acima são os mais significativos de uma vasta campanha de teste EXAFS realizada em um número maior de amostras, correspondente a estruturas análogas preparadas de acordo com os exemplos (ambientes totalmente livres de cloreto, com precursores e composições variáveis) e os contraexemplos (presença de cloretos nos reagentes base ou como ácido clorídrico no ambiente de reação).

Em todos os casos, a interpolação da segunda esfera de coordenação forneceu um fator de Debye-Waller amplamente inferior a $2*10^3$ $Å^{-2}$ na ausência de cloretos (ambos para as ligações Ru-Ru e para as ligações Ru-O) e não inferior a 3 na presença de cloretos (em particular, sempre mais alto que 4,8 para a ligação Ru-O). Foi possível, também, verificar uma boa correlação entre o grau de desordem (com referência particular ao fator de Debye-Waller para a ligação Ru-O) e desempenhos de eletrodo performances, especialmente em termos de tolerância à reversão de corrente.

A descrição anterior não deve ser interpretada como limitadora da invenção e pode ser usada de acordo com diferentes modalidades sem que se saia dos escopos da mesma, e sendo que sua extensão é somente definida pelas reivindicações anexas.

Através da descrição e reivindicações do presente pedido, o termo "compreender" e variações dos mesmos, como "que compreende" e "compreende" não são destinados a excluir a presença de outros elementos, componentes ou etapas de processo adicionais.

REIVINDICAÇÕES

1. ELETRODO PARA A EVOLUÇÃO CATÓDICA DE HIDROGÊNIO EM PROCESSOS ELETROLÍTICOS, que compreende um substrato metálico revestido com uma camada catalítica externa que contém de 4 a 40 g/m² de óxido de rutênio cristalino que tem uma estrutura do tipo rutilo com comprimento de ligação Ru-Ru e Ru-O, caracterizado por ter um fator de Debye-Waller inferior a $2*10^{-3}$ Å², sendo que o dito eletrodo compreende, ainda, uma camada catalítica interna que contém de 0,5 a 2 g/m² de platina na forma de óxido ou metal, interposta entre o dito substrato metálico e a dita camada catalítica externa.

2. ELETRODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita camada catalítica externa conter, ainda, de 1 a 10 g/m² de terras raras na forma de óxidos.

3. ELETRODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelas ditas terras raras compreenderem óxido de praseodímio.

4. ELETRODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo dito substrato metálico ser feito de níquel ou liga de níquel.

5. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELETRODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- preparo de uma solução de rutênio por dissolução de um nitrato de rutênio em ácido acético glacial sob agitação, com adição opcional de ácido nítrico, seguido por uma diluição com uma solução aquosa de ácido acético a uma concentração entre 5 e 20% em peso;

- aplicação da dita solução sobre um substrato metálico em múltiplos revestimentos, com decomposição térmica a 400 a 600 °C por um tempo não inferior a 2 minutos após cada revestimento,

- uma etapa de preparo de uma solução de platina pela dissolução de um nitrato ou nitrito de platina em ácido acético glacial sob agitação, com a adição opcional de ácido nítrico, seguido por uma diluição com uma solução aquosa de ácido acético a uma concentração entre 5 e 20% em peso;

- uma etapa de aplicação da dita solução de platina no dito substrato metálico em múltiplos revestimentos, com decomposição térmica a 400 a 600 °C por um tempo não inferior a 2 minutos após cada revestimento, anteriormente à aplicação da dita solução de rutênio.

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender adicionalmente as seguintes etapas, anteriormente à dita etapa de aplicação:

- preparo de uma solução de terra rara pela dissolução de pelo menos um nitrato de uma terra rara em ácido acético glacial sob agitação, com adição opcional de ácido nítrico;

- mistura sob agitação opcional da dita solução de rutênio com a dita solução de terra rara;

- diluição opcional subsequente com uma solução aquosa de ácido acético a uma concentração entre 5 e 20% em peso.